

Patent number: JP8268955
Publication date: 1996-10-15
Inventor: RAINARUTO FUORUBERUTO; JIIKUBERUTO
RITSUTONAA; KURUTO HERUMAN; FURANKU
EBUMEIAA
Applicant: HOECHST AG

EP0733616 (A1)
DE19510156 (A1)

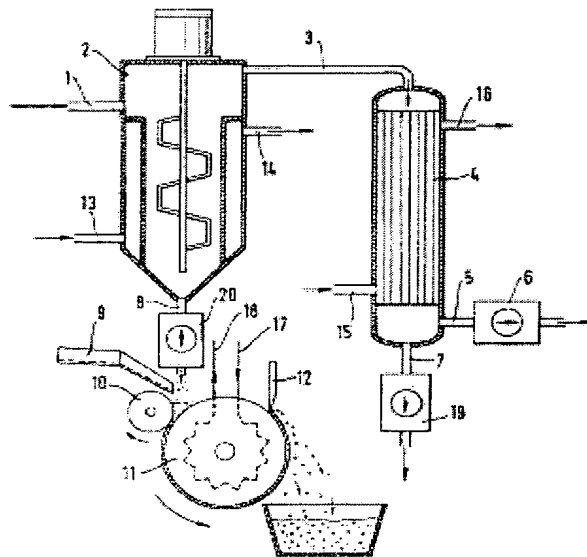
- international: **C07C51/43; C07C51/42**; (IPC1-7): C07C59/06; C07C51/43
- european:
Application number: JP19960064153 19960321
Priority number(s): DE19951010156 19950321

View INPADOC patent family

Report a data error here

Abstract of corresponding document: **EP0733616**

Prepn. of crystalline glycolic acid from an aq. glycolic acid soln. comprises removing water from the soln. at high temp., mixing the melt with seed crystals and cooling.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **EP0733616**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kristalliner Glykolsäure aus einer wässrigen Glykolsäurelösung.

Glykolsaure ist ein wichtiges End- und Zwischenprodukt für vielfältige Anwendungen. Sie wird z.B. in grossem Umfang in der Textil-, Leder- und Pelzverarbeitung, in der Kosmetik-Industrie, sowie bei der

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-268955

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 59/06
51/43

識別記号

庁内整理番号

9450-4H

F I

C 0 7 C 59/06
51/43

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-64153

(22) 出願日 平成8年(1996)3月21日

(31) 優先権主張番号 1 9 5 1 0 1 5 6 . 1

(32) 優先日 1995年3月21日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ラインアルト・フォルベルト

ドイツ連邦共和国65439 フレルスハイム,
ハルツヴェーク 1

(72) 発明者 ジークベルト・リットナー

ドイツ連邦共和国64546 メルフェルデン
ーヴァルドルフ, コルンブルメンヴェーク
5

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

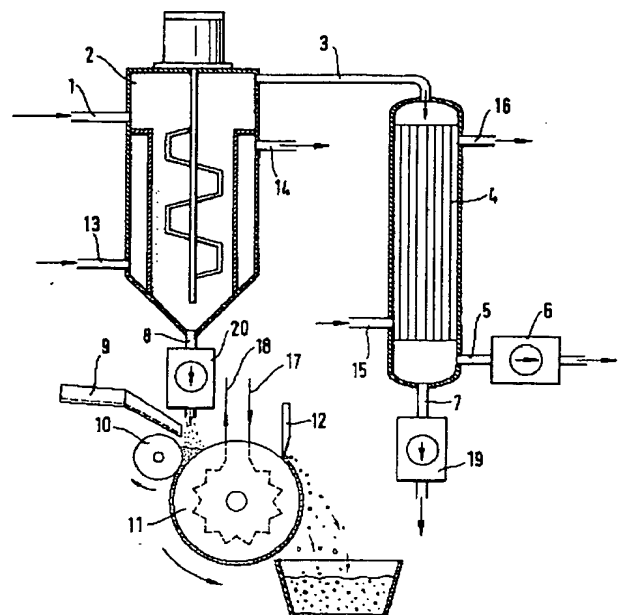
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶化グリコール酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を、工業的規模で、環境的にやさしく、不純物、特にポリグリコリドが少なく製造可能とする方法を提供することを課題とする。

【構成】 本発明は、昇温させて、水系グリコール酸溶液から水を除去して、熔融物を形成する工程、できた熔融物と結晶化剤とを混合する工程、および熔融物を冷却する工程を含んでいる。そして、本発明の好適な態様としては、水の除去を5分間以内で行うことである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法において、昇温させて、水系グリコール酸溶液から水を除去して、熔融物を形成する工程、できた熔融物と結晶化剤とを混合する工程、および当該熔融物を冷却する工程を含むことを特徴とする水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 2】 前記水の除去の温度が、30～95℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 3】 前記水の除去が、1～20 mbar の絶対圧力下で行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 4】 前記水の除去が、水系グリコール酸溶液から、0～5 分の間の時間で行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 5】 前記熔融物を冷却する工程が、0～30℃の範囲の室温に冷却することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 6】 前記水の除去工程、混合する工程、あるいは熔融物を冷却する工程が、不活性ガス雰囲気で行われることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 7】 前記水の除去が、複数の段階で行なわれることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 8】 前記水系グリコール酸溶液中のグリコール酸の濃度が、少なくとも 20 重量%のものをを使用することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 9】 前記使用される水系グリコール酸溶液が、純粋なモノクロロ酢酸をアルカリ加水分解されて作られたグリコール酸を含むことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 10】 前記アルカリ加水分解に使用されるモノクロロ酢酸の純度が、少なくとも 99%であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 11】 前記水の除去に、薄型エバポレーターを使用することを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコー

ル酸を製造する方法。

【請求項 12】 前記混合工程が、ローラーを用いて行われることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 13】 前記冷却工程が、冷却ローラーあるいは冷却ベルトを用いて行われることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【請求項 14】 前記結晶化剤が、固体グリコール酸粒子であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

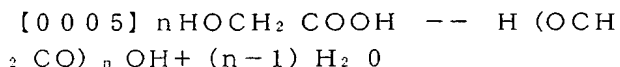
【発明の属する技術分野】本発明は、水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】グリコール酸は、重要な最終製品であるとともに、種々の用途に用いられる重要な中間体でもある。例えば、テキスタイル、レザー、あるいは毛皮処理産業、化粧品産業、金属清浄剤、日用品の消毒剤等の広い分野で使用されている。さらに使用分野としては、グリコール酸を使用することにより、所定の pH を調整して、熱交換器内部のスケール発生を防止するなどのものもある。さらに、グリコール酸は、カルシウムや鉄イオンのキレート剤としても使用されうる。その他、グリコール酸はまた、ビルディング用ブロック剤の合成、例えば、医薬、穀物保護剤、およびポリマーをソフト化するエステルを作るために使用されている。

【0003】ここで、水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法は、先行技術として知られている。ウルマン事典の工業化学（第 3 版、Vol. 13（1962 年発刊）、p 77、今後も参照する）によれば、結晶化グリコール酸を実験室規模で生産することができることを開示しているが、それは、メチルグリコレートを水とともに還流し、それからメタノールを蒸留して取り除いた後、得られた水系グリコール酸溶液を減圧状態で、温度 40℃以下で蒸発させ、それからできた製品を冷却し、吸引により結晶化グリコール酸をフィルターで濾過して生産しようとするものである。

【0004】しかしながら、固体のグリコール酸の工業的製法は、序々に試験がなされているものの、大変困難であった。これは、水系グリコール酸溶液の蒸発中に、ポリグリコリドが以下の反応に従って、生成するためである。



ここで、ポリグリコリドは、グリコール酸を使用する際の反応夾雑物となるためであり、例えば、無水物中にお

けるビルディング用ブロック剤の合成が典型的である。もちろん、比較的少量の、固体状態のグリコール酸は、例えばアセトン等の有機溶剤から結晶化させることにより、優先的に生成させることができる。しかしながら、工業的スケールにおいては、これらのプロセスは、溶剤の使用が不可欠であり、溶剤を大量に使用することとなり、プロセスが高価となるばかりか、コスト的に安全にあるいは環境問題的に固体状態のグリコール酸を製造することは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法であって、環境問題が少なくて有利な、そして工業的に実施して結晶化グリコール酸を生産することができる製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる発明の目的は、昇温させて、水系グリコール酸溶液から水を除去する工程、できた溶融物と結晶化剤とを混合する工程、および溶融物を冷却する工程により達成されるものである。

【0008】すなわち、本発明の、水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法であって、昇温させて、水系グリコール酸溶液から水を除去する工程（例えば、20℃以上）、できた溶融物と結晶化剤とを混合する工程、および溶融物を冷却する工程により解決されるものである。

【0009】本発明の好適な一つの態様は、30～95℃の温度範囲で水を除去するものであり、より好適には、40～85℃の温度範囲である。

【0010】さらに、別な本発明の好適な一つの態様は、1～20mbarの絶対圧力範囲の下で、減圧蒸発させて水を除去するものであり、より好適には、5～10mbarの圧力範囲である。

【0011】同様に、本発明において、前記水の除去が、水系グリコール酸溶液から、0～5分間の時間で行うことが有利であり、特に、0.1～3分間の時間で行うことが好適であり、さらに好適には、0.5～2分間の時間で行うことである。

【0012】また、本発明において、前記溶融物を0～30℃の温度範囲に冷却することが好適であり、さらに好適には、10～20℃の温度範囲である。

【0013】本発明の別な好適な態様は、前記水の除去工程、混合する工程、あるいは溶融物を冷却する工程を、不活性ガス雰囲気で行うことである。

【0014】そして、さらなる好適な本発明の態様は、請求項7～14に記載されたとおりの、前記水の除去が複数の段階で行なわれることであり、前記水系グリコール酸溶液中のグリコール酸の濃度が少なくとも20重量%のものを使用することであり、前記使用される水系グリコール酸溶液が、純粋なモノクロ酢酸をアルカリ加

水分解されて作られたグリコール酸を含むことであり、前記アルカリ加水分解に使用されるモノクロ酢酸の純度が、少なくとも99%であることであり、前記水の除去に、薄型エバポレーターを使用することであり、前記混合工程が、ローラーを用いて行われることであり、前記冷却工程が、冷却ローラーあるいは冷却ベルトを用いて行われることであり、前記結晶化剤が、固体グリコール酸粒子であることである水系グリコール酸溶液から結晶化グリコール酸を製造する方法である。

10 【0015】本発明の製造方法に適した出発物質は、理論的には全て、既知の合成グループから作られた水系グリコール酸溶液である。ここで水系グリコール酸溶液として好適なものは、高純度（99重量%以上）のモノクロ酢酸から作られたものであり、まずアルカリ加水分解により生成させ、そしてそれに続く酸性化処理により作られたものが好適である。好適な市販のグリコール酸溶液は、20～57重量%あるいは20～70重量%の濃度を有していることである。本発明に好適な結晶化剤としては、前述の態様のおりの固体グリコール酸粒子である。

20 【0016】本発明の製造方法はまた、必要があるならば、種々の態様の一つまたは複数のものを組み合わせることも好適である。

【0017】本発明の製造方法は、驚くべき製造効果を与えるものであり、高度に水系グリコール酸溶液から直接結晶化グリコール酸を製造することができる方法を提供するものであり、そしてもし、脱水素工程や連続的組成工程を組み合わせるならば、結晶化剤の混合や冷却工程も含め、工業スケールにおいても実施可能な方法である。

30 【0018】ここで、加熱温度としては、一般には40℃未満にしないことが必要とされ、ウルマン事典の工業化学（第3版、Vol. 13（1962年発行）、p77）に記載されているとおりである。しかしながら、本発明を実施する際には、この温度よりも高くすることが可能である。

【0019】本発明の利点としては、環境的にやさしく、かつ不純物、特にポリグリコリドが少なく、工業的規模において製造可能という点である。

40 【0020】本発明を、一つの図面に示された、実施例に基づいたフローダイアグラムを参照して、より詳細に本発明を説明する。

【0021】水系グリコール酸溶液が、ライン1を通して、上方から、シングルまたは多段階のエバポレーターであって、好適には縦型の、水加熱あるいはオイル加熱型の薄型エバポレーター2に供給される。

50 【0022】水系グリコール酸溶液は、薄型エバポレーター2内を、上部から下部に流れることになり、その間に水が除去され、粘調な溶融物が形成される。発生した蒸気は、ライン3により吸引して除去された後、コンデ

ンサー4により凝縮されることになる。凝縮されなかった蒸気は、さらにライン5により吸引して除去され、薄型エバポレーター2とコンデンサー4において設定されている1mbarの絶対圧力まで減圧されている真空ユニット6に回収されることとなる。凝縮物は、出口7を通して、コンデンサー4から排出されることとなる。

【0023】溶融物は、薄型エバポレーター2から、出口8を通して取り出され、重量計および好適にはパイプレーションチャンネル9を通して添加される結晶化剤とともに、混合装置および冷却装置へ供給される。混合装置および冷却装置は、好適には、カウンター付きの回転ローラーであり、小さなローラー10と、大きな冷却可能なローラー11からなり、お互いに所定の距離に固定され、狭いギャップを形成している。

【0024】溶融物と結晶化剤は、このギャップを通され、すなわちはじめは混合され、それから冷却されることとなる。

【0025】粘調な溶融物は、冷却されたロール11表面で結晶化し、固体のグリコール酸を生成し、ローラーによって運ばれ、約3/4回転したところで、ローラー11の表面を覆うように設けられたブレード12により、除去されることとなる。

【0026】なお、数字の13および14は、熱媒体の入り口、出口を表しており、同様に数字の15および16は、冷媒体の入り口、出口を表している。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の製法を、実施例により参照しつつ、具体的に示す。但し、実施例は具体的に本発明を示すだけであり、本発明が実施例に限られるものではない。

【0028】（実施例1）13%の塩化ナトリウムを含む、57重量%の8.5kg/hの水系グリコール酸溶液を、10mbarの圧力条件で減圧処理し、同時に、0.125m²の加熱面積を有する薄型エバポレーターを用いて、76℃に加熱した。最初に核剤を入れた後、ミルク状の白色で無臭の溶融物を混合し、それから0.6m²の冷却面積を有する、回転数3rpmのローラーに供給した。ローラーの冷却温度は、15℃であった。

【0029】そして、次の組成の白色の、無臭の結晶化物がフレーク状で得られた。グリコール酸75%、塩化ナトリウム18%、ポリグリコリド5.8%、水分1.2%であった。かかる製品は、容易に扱うことが可能で、粘着性も有していなかった。グリコール酸の生成率

は、ポリグリコリドを含んで、99%を超えるものであった。

【0030】（実施例2）塩化ナトリウムを含まない、65重量%の9kg/hの水系グリコール酸溶液を、10mbarの圧力条件で減圧処理し、同時に、実施例1と同様の薄型エバポレーターを用いて、80℃に加熱した。最初に核剤を入れて、透明、無臭の溶融物を混合し、それから実施例1と同様の条件の冷却ローラーに供給した。

10 【0031】そして、次の組成の透明、無臭の結晶化物がフレーク状で得られた。グリコール酸94%、ポリグリコリド4.5%、水分1.5%であった。かかる製品は、容易に扱うことが可能で、粘着性も有していなかった。グリコール酸の生成率は、ポリグリコリドを含んで、99%を超えるものであった。

【0032】（実施例3）実施例1に記載された12kg/hの水系グリコール酸溶液を、20mbarの圧力条件で減圧処理し、同時に、同様の薄型エバポレーターを用いて、85℃に加熱した。最初に核剤を入れた後、20 ミルク状の白色で無臭の溶融物を混合し、実施例1と同様の条件で、同じ冷却ローラーに供給した。

【0033】そして、次の組成の白色、無臭の結晶化物がフレーク状で得られた。グリコール酸73%、塩化ナトリウム18%、ポリグリコリド6.5%、水分2.5%であった。かかる製品は、容易に扱うことが可能で、粘着性も有していなかった。グリコール酸の生成率は、ポリグリコリドを含んで、98%を超えるものであった。

【0034】（実施例4）実施例1に記載された4kg/hの水系グリコール酸溶液を、1mbarの圧力条件で減圧処理し、同時に、同様の薄型エバポレーターを用いて、50℃に加熱した。最初に核剤を入れた後、30 ミルク状の白色で無臭の溶融物を混合し、実施例1と同様の条件で、同じ冷却ローラーに供給した。

【0035】そして、次の組成の白色、無臭の結晶化物がフレーク状で得られた。グリコール酸77%、塩化ナトリウム18%、ポリグリコリド4%、水分1%であった。かかる製品は、容易に扱うことが可能で、粘着性も有していなかった。グリコール酸の生成率は、ポリグリコリドを含んで、99%を超えるものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフローダイアグラムを示す図である。

[illegible]

(72)発明者 クルト・ヘルマン
ドイツ連邦共和国65510 イドスタイン,
グルネルシュトラッセ 15

(72)発明者 フランク・エブメイアー
ドイツ連邦共和国86153 アウグスブルク、
ベルリナー・アレー 24エー